

18

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 67/00

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 07 C 69/14

C 07 C 69/78

C 07 C 69/54

C 07 C 69/80

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 27 10 630 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 10 630

21

Aktenzeichen:

P 27 10 630.5

22

Anmeldetag:

11. 3. 77

23

Offenlegungstag:

21. 9. 78

31

Unionspriorität:

22 23 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Estern von Carbonsäure, insbesondere durch Umesterung bzw. Verfahren zur Hydrolyse derartiger Ester

61

Zusatz zu:

P 25 55 901.7

71

Anmelder:

Mitsubishi Chemical Industries, Ltd., Tokio

74

Vertreter:

Uexküll, J.-D. Frhr.v., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Stolberg-Wernigerode, U. Graf zu, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

72

Erfinder:

Otake, Masayuki, Tokio; Onoda, Takeru, Yokohama, Kanagawa (Japan)

DE 27 10 630 A 1

DEUTSCHES PATENTAMT

● 9. 78 809 838/38

18/120

Best Available Copy

1.

Verfahren zur Veresterung gemäß Hauptpatent (Patentanmeldung P 25 55 901.7), bei dem man als Katalysator einen festen sauren Katalysator aus Siliciumdioxid/Titanoxid verwendet, der durch Auflösen einer Silicium- und Titanverbindung in einem wäßrigen Medium in solchen Anteilen erhalten worden ist, daß das Verhältnis von Silicium zu Titanatomen 0,1 bis 10 beträgt, worauf der pH-Wert der erhaltenen wäßrigen Lösung eingestellt wurde, um die Silicium- und die Titankomponenten gemeinsam zu fällen, worauf das gemeinsam gefällte Produkt getrocknet und calciniert wurde, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Carbonsäure oder ein entsprechendes Anhydrid mit jeweils nicht mehr als 30 Kohlenstoffatomen (außer Methacrylsäure) mit einem Alkohol mit nicht mehr als 30 Kohlenstoffatomen in Gegenwart dieses Katalysators verestert oder daß man einen Ester, dessen Carbonsäurerest und dessen Alkoholrest nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome haben, mit einem Alkohol oder einer Carbonsäure mit jeweils nicht mehr als 30 Kohlenstoffatomen in Gegenwart dieses Katalysators umestert oder daß man einen entsprechenden Ester, dessen Carbonsäurerest und Alkoholrest jeweils nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome besitzen, in Gegenwart dieses Katalysators hydrolysiert.

809838/0038

ORIGINAL INSPECTED

2710630

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung, Umesterung oder Hydrolyse des Esters bei Temperaturen zwischen 60 und 400°C durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Siliciumverbindung Siliciumtetrachlorid, ein Silikatsalz oder einen Silikatester verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Silikatsalz Natriumsilikat verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Silikatester Äthylorthosilikat verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Titanverbindung Titanantetrachlorid, Titansulfat oder einen Titanatester verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als wässriges Medium Wasser, eine wässrige Mineralsäure, ein wässriges Alkali oder eine wässrige Alkohollösung verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Einstellung des pH-Wertes der wässrigen Lösung eine basische Substanz verwendet, wenn die Lösung sauer ist.

809838/0038

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Einstellung des pH-Wertes der wässrigen Lösung eine saure Substanz verwendet, wenn die Lösung basisch ist.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das gemeinsam gefällte Produkt bei Temperaturen von 250 bis 1200°C calciniert.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Hydroxylgruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von mehr als 300 in der wässrigen Lösung dispergiert.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydroxylgruppen enthaltende organische Verbindung in einer Menge von 1 bis 100 Gew.%, bezogen auf das erhaltene feste Siliciumdioxid/Titanoxidprodukt verwendet.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydroxylgruppen enthaltende organische Verbindung ein Polysaccharid oder ein Derivat desselben, ein Polymeres eines ungesättigten Alkoholes, ein Polyacetat oder ein Polyalkylenglykol verwendet.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polysaccharid Stärke oder kristalline Zellulose verwendet.

2710630

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polysaccharidderivat Methylzellulose verwendet.
16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyalkylenglykol ein Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht über 400 verwendet.
17. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymeres eines ungesättigten Alkohols Polyvinylalkohol mit einem Molekulargewicht über 500 verwendet.

ue:bü

809838/0038

UEXKÖLL & STOLBERG

2 HAMBURG 52
BESELERSTRASSE 4

PATENTANWÄLTE

2710630

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÖLL

DR. ULRICH GRAF STOLBERG

DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE

(13849)

5.

Mitsubishi Chemical
Industries Ltd.

Nr. 5-2, Marunouchi 2-chome,
Chiyoda-ku, Tokio / Japan

Hamburg, den 10. März 1977

Verfahren zur Herstellung von Estern von Carbonsäure, insbeson-
dere durch Umesterung bzw. Verfahren zur Hydrolyse derartiger
Ester

Zusatz zu Patent (Patentanmeldung P 25 55 901.7)

Die Erfindung betrifft ein Veresterungsverfahren und insbesondere
ein Verfahren zur Herstellung von Estern durch Veresterung einer
Carbonsäure oder eines entsprechenden Anhydrids mit einem Alkohol
~~oder durch Umesterung eines entsprechenden Esters mit einem Al-~~
kohol oder mit einer Carbonsäure bzw. auf ein Verfahren zur
Hydrolyse des Esters zur Gewinnung der Carbonsäure in Gegenwart
eines Katalysators.

Das Hauptpatent (Patentanmeldung P 25 55 901.7) betrifft ein
Verfahren zur Herstellung eines Esters aus Methacrylsäure und
einem aliphatischen Alkohol, bei dem man als Katalysator einen
festen sauren Katalysator aus Siliciumdioxid/Titanoxid verwendet,

809838/0038

der durch Auflösen einer Silicium- und Titaniumverbindung in einem wäßrigen Medium in solchen Anteilen erhalten worden ist, daß das Verhältnis von Silicium- zu Titanatomen 0,1 bis 100 beträgt, worauf der pH-Wert der erhaltenen wäßrigen Lösung eingestellt wurde, um die Silicium- und die Titankomponenten gemeinsam zu fällen, worauf das gemeinsam gefällte Produkt getrocknet und calciniert wurde.

Gemäß Hauptpatent wurde vorgeschlagen, diesen bestimmten Katalysator nur zur Herstellung von einem Methacrylsäureester zu verwenden. Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, daß man genauso gut den erfindungsgemäßen Katalysator gemäß Hauptpatent auch zur Herstellung eines Esters durch Veresterung einer Carbonsäure oder eines Anhydrides, von denen jede Verbindung nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome hat (ausgenommen Methacrylsäure), mit einem Alkohol mit nicht mehr als 30 Kohlenstoffatomen verwenden kann, oder zur Herstellung eines Esters durch Umesterung eines entsprechenden Esters, wobei der Carbonsäurerest und der Alkoholrest nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome haben, mit einem Alkohol und einer Carbonsäure, die jeweils nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome besitzen oder letztlich zu einer Hydrolyse eines entsprechenden Esters verwenden kann, wobei der Carbonsäurerest und der Alkoholrest nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome haben und die entsprechende Carbonsäure gewonnen wird.

Es ist bekannt, die Veresterung, die Umesterung oder die Hydrolyse bei erhöhten Temperaturen in flüssiger oder Dampfphase in

Gegenwart verschiedener Katalysatoren durchzuführen. Diese Verfahren sind jedoch nicht zufriedenstellend aufgrund der starken Polymerisierbarkeit der Ausgangsprodukte und des Endproduktes, wobei sich Schwierigkeiten bei der Abtrennung und Reinigung der Endprodukte ergeben. Insbesondere, wenn bekannte saure Katalysatoren wie Schwefelsäure und Toluolsulfonsäure verwendet werden, ist ein Waschen mit Wasser erforderlich, um den Katalysator von den Produkten zu entfernen. Aus der US-PS 3 639 461 ist ein Siliciumoxid/Titanoxid-Katalysator zur Veresterung einer α - β -ungesättigten Monocarbonsäure mit einem Alkohol bekannt. Dieser Katalysator hat jedoch den Nachteil, daß für die Umsetzung erhöhte Temperaturen erforderlich sind, weil dieser Katalysator eine geringe Aktivität besitzt. Ferner können die Produkte nicht leicht voneinander getrennt und gereinigt werden, da nur eine geringe Umwandlung erfolgt. Bei den bekannten Verfahren mit geringer Selektivität bezüglich α - β -ungesättigten Monocarbonsäure-ester war die Anwesenheit von Wasserdampf im Reaktionsgas erforderlich, jedoch ist auch hier die Trennung und Reinigung des Endproduktes schwierig.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, das Verfahren gemäß Hauptpatent zu verbessern und geht von der überraschenden Erkenntnis aus, daß der stark aktive Katalysator gemäß Hauptpatent auch für die Veresterung, Umesterung und Hydrolyse von Estern geeignet ist. Dadurch werden überraschenderweise die Nachteile der bislang bekannten Verfahren vermieden, wobei die Ausbeute an Estern bzw. an Säure bei Verwendung des Katalysators

gemäß Hauptpatent erheblich erhöht werden.

Gemäß Erfindung wird also einmal ein Verfahren zur Herstellung eines Esters durch Kontaktieren einer Carbonsäure oder eines Anhydrides mit nicht mehr als 30 Kohlenstoffatomen (ausgenommen Methacrylsäure) mit einem Alkohol mit nicht mehr als 30 Kohlenstoffatomen in Gegenwart des Katalysators gemäß Hauptpatent vorgeschlagen.

Bei einer weiteren Ausbildung der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Esters durch Umesterung eines entsprechenden Esters vorgeschlagen, wobei der Carbonsäurerest und der Alkoholrest nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome haben, und zwar mit einem Alkohol oder einer Carbonsäure, von denen beide Verbindungen nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome haben, und zwar ebenfalls in Gegenwart des Katalysators gemäß Hauptpatent.

Ferner betrifft die Erfindung ein Hydrolyseverfahren mit einem entsprechenden Ester, bei dem sowohl die Carbonsäurereste als auch die Alkoholreste nicht mehr als 30 Kohlenstoffatome haben, zur Herstellung der entsprechenden Carbonsäure, und zwar ebenfalls in Gegenwart des Katalysators gemäß Hauptpatent.

Der feste saure Katalysator aus Siliciumdioxid und Titandioxid wird durch Auflösen einer Siliciumverbindung und einer Titanverbindung in einem wässrigen Medium hergestellt, wobei der pH-Wert der erhaltenen wässrigen Lösung so eingestellt wird, daß

die Silicium- und die Titankomponenten gemeinsam gefällt werden, worauf das gemeinsam gefällte Produkt getrocknet und calciniert wird. Dieser Katalysator wird gemäß Erfindung verwendet, um Ester oder Carbonsäuren mit äußerst hohen Ausbeuten zu bilden.

Bei einer Ausführungsform der Erfindung wird eine organische Verbindung mit Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht über 300 in der wäßrigen Lösung der Silicium- und Titanverbindungen vor der gemeinsamen Fällung dispergiert. Der so erhaltene feste saure Katalysator aus Siliciumdioxid und Titandioxid hat eine hohe Aktivität und wird sowohl als Katalysator für die Veresterung, für die Umesterung als auch für die Hydrolyse des Esters verwendet.

Zur Herstellung des erfindungsgemäß verwendeten festen, sauren Katalysators auf Basis von Kieselsäure und Titanoxid wird wie folgt vorgegangen:

Als Siliciumverbindung werden Siliciumhalogenide wie Siliciumtetrachlorid, Silikate wie Natriumsilikat oder organische Siliciumverbindungen, nämlich Ester wie Äthylorthosilikat und dergleichen verwendet.

Als Titanverbindungen werden Titanhalogenide wie Titan-tetrachlorid, Titansalze anorganischer Säuren wie Titansulfat oder Titanatester wie Orthotitanate und dergleichen verwendet.

Als Additiv zur gemeinsamen Fällung der Silicium- und Titan-
komponenten wird eine organische Verbindung mit einem Molekular-
gewicht über 300 verwendet, die Hydroxylreste enthält, wie
beispielsweise Polysaccharide wie Stärke, kristalline Zellulose,
Pulpe, Maltose, Saccharose und dergleichen sowie Polysaccharid-
derivate wie Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Acetyl-
zellulose und dergleichen, ferner Polyacetale wie Paraformaldehyd
und dergleichen, Polyalkylenglykole wie Polyäthylenglykol,
Polypropylenglykol und dergleichen, Polymere von ungesättigten
Alkoholen wie Polyvinylalkohol, Mischpolymere aus Äthylen-
Vinylalkohol und dergleichen. Mit kristalliner Zellulose werden
unlösliche Rückstände bezeichnet, die bei der Behandlung üblicher
Zellulose mit einer Säure oder einem Alkali zur Zersetzung der
nichtkristallinen Anteile erhalten werden. Wenn feste Fällungs-
additive verwendet werden, so werden diese vorzugsweise in
Form von möglichst kleinen Teilchen eingesetzt, um eine gleich-
mäßige Dispersion in der wässrigen Lösung zu erreichen.

Von den oben genannten Fällungshilfsmitteln sind Stärke,
kristalline Zellulose, Methylzellulose, Polyäthylenglykol mit
einem Molekulargewicht über 400 und im allgemeinen weniger
als 10^7 sowie Polyvinylalkohol mit einem Molekulargewicht von
über 500 und im allgemeinen unter 10^7 bevorzugt.

809838/0038

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden diese Silicium- und Titanverbindungen zuerst in einem geeigneten wässrigen Medium zur Bildung der wässrigen Lösung gelöst. Hierzu können die Silicium- und Titanverbindungen gleichzeitig oder nacheinander dem wässrigen Medium zugegeben werden oder die wässrige Lösung aus Silicium- und Titanverbindungen können hergestellt und dann miteinander vereinigt werden.

Beispiele für das wässrige Medium zur Herstellung der wässrigen Lösung sind unter anderem Wasser, eine Lösung einer Mineralsäure in Wasser, eine Lösung eines Alkalis in Wasser, eine Lösung eines Alkohols in Wasser und dergleichen. Selbst wenn das verwendete wässrige Medium neutral ist, kann die wässrige Lösung der Silicium- und der Titanverbindungen je nach Eigenschaften dieser Silicium- bzw. Titanverbindungen sauer oder basisch eingestellt werden. Beispielsweise können Siliciumtetrachlorid und Titan-tetrachlorid, die beide unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure hydrolysieren, sauer sein, während Natriumsilikatlösung basisch eingestellt ist. Die wässrige Lösung einer derartigen Verbindung kann also sauer oder basisch sein.

Das Verhältnis von Siliciumverbindung zu Titanverbindung kann in einem weiten Bereich schwanken; vorzugsweise liegt das Si:Ti-Verhältnis in einem Bereich von 0,1 bis 100 und insbesondere in einem Bereich von 0,2 bis 20 in der wässrigen Lösung.

Wenn zur Fällung ein Hilfsstoff oder Additiv verwendet wird, kann dieses zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Herstellung der wässrigen Lösung der Silicium- und Titanverbindungen zugegeben werden. Beispielsweise können die Silicium- und Titanverbindungen erst in wässrigem Medium gelöst werden, worauf das Fällungshilfsmittel der wässrigen Lösung zur Dispergierung unter Rühren zugesetzt wird. Die Dispersion des Fällungshilfsmittels in der wässrigen Lösung kann entweder in kolloidaler Form vorliegen oder es können grobe Dispersionen oder Lösungen vorliegen. Das Fällungshilfsmittel wird normalerweise in Mengen von 1 bis 100 und vorzugsweise 2 bis 20 Gew.% bezogen auf das feste Siliciumdioxid/Titanoxid zugegeben, berechnet unter der Annahme, daß alle Silicium- und Titanverbindungen zu SiO_2 bzw. TiO_2 umgewandelt werden.

Gemäß Erfindung werden die Silicium- und Titankomponenten gemeinsam durch Einstellung des pH-Wertes der wässrigen Lösung, die die Silicium- und Titanverbindungen und gegebenenfalls das Fällungshilfsmittel enthält, gefällt. Zu diesem Zeitpunkt wird eine basische oder eine saure Substanz der wässrigen Lösung unter Rühren zugesetzt. Beispielsweise kann zu einer sauren wässrigen Lösung, die durch Auflösung der Silicium- und Titanverbindungen in einem wässrigen sauren Medium erhalten worden ist, eine alkalische Lösung oder ein Alkalihydroxid oder ein Alkalicarbonat oder dergleichen oder eine wässrige Harnstofflösung, wässriges Ammoniak oder eine Pufferlösung dieser zuge-

setzt werden. Die Einstellung des pH-Wertes der wässrigen Lösung auf einen Wert von etwa 7 wird bevorzugt, um die gemeinsame Fällung auszulösen, die normalerweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 80 und vorzugsweise 10 bis 60°C durchgeführt wird. Die Zeit der gemeinsamen Fällung hängt von den Eigenschaften der den pH-Wert einstellenden Substanz ab. Bei Verwendung von anorganischen Verbindungen ist die gemeinsame Fällung in kürzerer Zeit beendet als mit Harnstoff, die in längerer Zeit in einer Größenordnung von Tagen erfolgt.

Das erhaltene gemeinsame Fällungsprodukt mit einem Gehalt an Silicium- und Titanverbindungen wird dann wie folgt behandelt:

- (1) 1 bis 30 Stunden dauernde Alterung,
- (2) Abtrennung der Mutterlösung durch Filtrieren, Dekantieren und dergleichen,
- (3) übliches Waschen mit Wasser oder einer wässrigen Lösung, die Ammoniumionen enthält wie ammoniakalisches Wasser, eine Lösung von Ammoniumchlorid oder Ammoniumnitrat im Wasser, einer Pufferlösung auf Basis von Ammoniak, Ammoniumchlorid oder Ammoniumnitrat oder dergleichen,
- (4) Trocknen,

- (5) Calcinieren bei erhöhter Temperatur in einem Bereich zwischen 250 bis 1200°C, vorzugsweise 250 bis 1100°C und insbesondere 350 bis 950°C im Verlaufe von 1 bis 100 Stunden in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff enthaltenden Gasen.

Durch diese Behandlung erhält man Siliciumdioxid/Titanoxid-Produkte, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gut als feste saure Katalysatoren eingesetzt werden können. Wenn man zur gemeinsamen Fällung ein Fällungshilfsmittel verwendet, wird das letzte Calcinieren so lange durchgeführt, bis das Fällungshilfsmittel vollständig verbrannt ist.

Der erhaltene feste saure Katalysator auf Basis von Siliciumdioxid und Titanoxid kann entweder in Form von Pulvern oder Nachklassieren bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Meist ist es zweckmäßig, den festen Siliciumdioxid/Titanoxid-Katalysator zu verformen, was zweckmäßig nach dem Trocknen oder nach dem Calcinieren erfolgt.

Die Eigenschaften des festen sauren Katalysators ergeben sich wie folgt: Da der feste saure Katalysator durch gemeinsame Fällung gemäß Erfindung erhalten worden ist, unterscheidet er sich deutlich von einem üblichen auf einem Träger aufgezogenen Katalysator, das heißt von einem Katalysator, der aus zwei

Komponenten hergestellt wird, von denen die eine fest und die andere eine lösliche Verbindung ist, wobei letztere gegebenenfalls als Zersetzungsprodukt auf der ersteren als Träger niedergeschlagen ist.

Bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren wurde festgestellt, daß die Acidität des festen sauren Katalysators, die im folgenden als feste Acidität bezeichnet wird, erheblich stärker ist, da die Silicium- und Titankomponenten innig und homogen in fester Phase dispergiert sind und demzufolge in erheblichem Maße sich beeinflussen.

Es wurde experimentell festgestellt, daß der erfindungsgemäße Katalysator eine feste Acidität ausgedrückt als pKa-Wert von -8,2 bis -5,6 im Bereich des oben beschriebenen Atomverhältnisses von Silicium zu Titan aufweist. Andererseits haben die üblichen Trägerkatalysatoren, die beispielsweise durch Imprägnieren von Siliciumdioxid mit einer wässrigen Lösung von Tiantetrachlorid und anschließendem Hydrolysieren des Imprägnierungsmittels hergestellt werden und demzufolge ebenfalls eine bestimmte Art von Siliciumdioxid/Titanoxid-Katalysatoren sind, pKa-Werte in einer Größenordnung von -3,0 haben. Diese Tatsache zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Katalysatoren unter Bezugnahme auf die feste Acidität.

Es wurde ferner festgestellt, daß durch Zugabe der oben erwähnten Fällungshilfsmittel die Aktivität der Katalysatoren weiter vergrößert wird. Es ist zwar bekannt, pulverige Katalysatoren

oder Trägermaterialien mit Zusatz von wasserlöslichen Hochpolymeren wie Methylzellulose, Polyäthylenglykol, Polyvinylalkohol und dergleichen zu verformen, um damit die Verformbarkeit zu verbessern. Aus der japanischen Patentschrift 28598/1972 ist es ferner bekannt, daß unlösliche Feststoffe mit einer Korngröße innerhalb bestimmter Bereiche wie beispielsweise kristalline Zellulose und dergleichen einer Katalysatorbasis zugesetzt werden können, worauf das verformte Produkt hinreichend calciniert wird, um den zugesetzten Feststoff abzubrennen, wobei ein Produkt mit Mikroporen mit einem Durchmesser in einem Bereich von 3000 bis 5000 Å erhalten wird. Im Gegensatz zu diesen Verformungszusätzen und den Mitteln zur Behandlung der Oberfläche dient das Fällungshilfsmittel bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Verbesserung der Dispergierung von Silicium- und Titankomponenten während der gemeinsamen Fällung. Wenn beispielsweise als Fällungshilfsmittel ein wasserlösliches Produkt verwendet wird, verbleibt ein Teil oder ein großer Teil dieses Zusatzes nach der Abtrennung in der wässrigen Lösung oder wird während des Waschens vom Wasser mitgenommen, so daß nur ein verhältnismäßig kleiner Teil des Zusatzes in dem erhaltenen Produkt vorhanden ist, aber eine deutliche Verbesserung der katalytischen Aktivität des Produktes zeigt. Die Verteilung der Mikroporen zeigt keine bemerkbare Änderung, gleichgültig ob ein Fällungshilfsmittel verwendet wird oder nicht.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird nun dieser Katalysator gemäß Hauptpatent zur Veresterung, zur Umesterung oder zur Hydrolyse von Estern eingesetzt, wobei ein Ester bzw. eine Carbonsäure in hoher Umwandlung und guter Selektivität erhalten wird.

Bei der Veresterung gemäß Erfindung wird eine Carbonsäure mit 1 bis 30 und vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (ausgenommen Methacrylsäure) als Ausgangsprodukt verwendet. Beispiele derartiger Carbonsäuren sind gesättigte Carbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, 2-Äthylhexansäure, Nonansäure, Decansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Hexacosansäure, Triacontansäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Cyclohexancarbonsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure sowie ferner ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Crotonsäure, 2,4-Hexadiensäure, Linolensäure, 2-Butynsäure, Maleinsäure, Glutaconsäure und 2,4-Hexadiendisäure sowie aromatische Carbonsäuren wie Benzoessäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyromellitinsäure, Cinnaminsäure, Phenylelessigsäure, Naphthoinsäure und 1,8-Naphthalendicarbonsäure.

Bevorzugte Carbonsäuren sind Essigsäure, Isobuttersäure, Heptansäure, Nonansäure, Acrylsäure, Phthalsäure und Benzoessäure.

Bei der Veresterung gemäß Erfindung wird ein Anhydrid mit 3 bis 30 und vorzugsweise 3 bis 20 Kohlenstoffatomen ebenfalls als Ausgangsprodukt anstelle der Carbonsäure verwendet. Beispiele für

derartige Anhydride sind Buttersäure, Anhydridbernsteinsäure, Anhydridmaleinsäure, Anhydrid-1,2-cyclohexandicarbonsäure, Anhydridphthalsäure und 1,2,4,5-Benzentetracarbonsäureanhydrid. Bevorzugte Anhydride sind Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid.

Bei der Veresterung gemäß Erfindung wird ein Alkohol mit 1 bis 30 und vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen als weiteres Ausgangsprodukt verwendet. Beispiele derartige Alkohole sind gesättigte Alkohole wie Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sekundärer Butanol, tertiärer Butanol, 1-Hexanol, Heptanol, 2-Methylhexanol, 2-Äthyl-1-hexanol, 1-Octanol, Nonanol, 2-Methyl-1-octanol, 1-Dodecanol, Decanol, 1-Octadecanol, 1-Triacontanol, Cyclohexanol, 1,4-Cyclohexandiol, Benzylalkohol, Phenäthylalkohol, Äthylenglykol, 1,4-Butandiol, Glycerin und Pentaerythritol sowie ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, Crotylalkohol und 3-Buten-2-ol; ferner Phenole wie Phenol, p-Methylphenol, die ebenfalls anstelle der Alkohole verwendet werden können. Bevorzugte Alkohole sind Methanol, Butanol, Isobutanol, Heptanol, 2-Methylhexanol, 2-Äthyl-1-hexanol, Octanol, Nonanol, Äthylenglykol, Pentaerythritol und Phenol.

Die oben erwähnten Carbonsäuren und Anhydride und auch die Alkohole können Substituenten bilden, die gegenüber der Umsetzung inert sind, wie beispielsweise Alkoxygruppen und Nitrogruppen.

Bei der Umesterung und der Hydrolyse gemäß Erfindung können als Ausgangsprodukte Carbonsäurereste und Alkoholreste mit 1 bis 30 und vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen als Ausgangsprodukt verwendet werden. Beispiele derartiger Ester sind solche, die aus dem oben erwähnten Carbonsäuren und Alkoholen bei der oben erwähnten Veresterung erhalten werden, einschließlich der Methacrylate.

Bevorzugte Ester sind Butylacetat, Isobutylacetat, Methylacetat, Allylacetat, Phenylacetat, Methylmethacrylat, Octylacetat und Äthylenglykolester von C_{21} - C_{29} -Carbonsäuren. Bei der Umesterung gemäß Erfindung kann eine Carbonsäure oder ein Alkohol als weiteres Ausgangsprodukt verwendet werden, die auch für die oben erwähnte Veresterung eingesetzt werden, einschließlich Phthalsäuremonoester.

Bei der Umesterung gemäß Erfindung wird vorzugsweise als Kombination eines Esters und einer Carbonsäure Octylacetat/Phthalsäuremonoester, wie Phthalsäuremonooctylester, eingesetzt.

Bei der Umesterung gemäß Erfindung sind bevorzugte Kombinationen von Ester und Alkohol beispielsweise Octylacetat/Methanol bzw. -Butanol oder Isobutanol sowie 1,4-Diacetoxybutan/Methanol, Butanol oder Isobutanol, Phenylacetat/Methanol, -/Butanol oder -/Isobutanol, ferner Allvlacetat/Methanol und Methvlmethacrylat/Äthanol, -/Butanol oder -/Äthylenglykol.

Es ist nicht wesentlich, daß die Reaktion der Veresterung, der Umesterung oder der Hydrolyse des Esters in der Dampfphase oder in der flüssigen Phase erfolgt. Wenn instabile Ausgangsprodukte wie Acrylsäure, Allylalkohol oder Methylmethacrylat verwendet werden, werden vorteilhaftere Ergebnisse bei Umsetzung in der Dampfphase erhalten, wobei eine größere Umwandlungsrate erzielt, selbst wenn die Kontaktzeit mit dem Katalysator kurz ist.

Die Umsetzung kann in einem Festbett, in einem Fließbett oder in einem Wirbelbett vorteilhaft bei einem Flüssigphasensystem und in einem Festbett bei einem Dampfphasensystem erfolgen.

Die Reaktionstemperatur wird im allgemeinen in einem Bereich von Zimmertemperatur bis 450°C und vorzugsweise zwischen 60 und 400°C durchgeführt. Insbesondere bei einer Umsetzung in der Dampfphase wird in einem Bereich von 160 bis 360°C gearbeitet. Wenn die Reaktion in der Dampfphase durchgeführt wird, können die Einsatzprodukte mit Stickstoff, Luft, Kohlendioxid oder anderen gegenüber der Reaktion inerten Gasen verdünnt werden.

Der Katalysator kann seine hohe Aktivität lange Zeit beibehalten. Bei einem Aktivitätsabfall kann der Katalysator in Gegenwart von Luft oder anderen, Sauerstoff enthaltenden Gasen wieder aktiviert werden.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden, ist aber nicht auf diese beschränkt. Da der Kata-

lysator gemäß Erfindung eine hinreichend große Selektivität hat, benötigt zur Veresterung keine Wasserzugabe. Es wird sogar bevorzugt, Einsatzprodukte zu verwenden, bei denen der Wassergehalt möglichst klein ist.

Aus dem obigen ergibt sich, daß der erfindungsgemäße Katalysator äußerst wirtschaftlich ist, da er eine so große Aktivität und Selektivität besitzt, daß der Ester oder die Carbonsäure in großen Ausbeuten bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen erhalten werden.

Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator ist ein heterogener Katalysator, der als Festbettkatalysator verwendet werden kann. Bei Einsatz als Suspensionskatalysator kann er leicht von dem Reaktionsprodukt durch Filtrieren oder auf andere einfache Weise getrennt werden, wobei es keine Probleme bezüglich der Behandlung von Abwässern ergibt, die sonst bei üblichen sauren Katalysatoren auftreten, die durch Waschen mit Wasser entfernt werden müssen.

Darüber hinaus hat der erfindungsgemäß verwendete Katalysator eine sehr viel größere thermische Stabilität und Festigkeit als die zur Zeit allgemein verwendeten Ionenaustauscherharze, die für die Veresterung, Umesterung und Hydrolyse von Estern verwendet werden, so daß dadurch die Reaktionsbedingungen in einem sehr viel weiteren Bereich auf vorteilhafte Weise ausgewählt werden können.

Beispiel

(A) Herstellung des Katalysators

Katalysator A1

Zu 50 ml verdünnter Salzsäure, die mit Eiswasser gekühlt war, wurden 16,8 g Titan-tetrachlorid unter Auflösen und anschließend 200 ml Wasser zugesetzt. Zu dieser mit Eiswasser gekühlten Lösung wurden 59 g Siliciumtetrachlorid zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wurde diese Lösung unter kräftigem Rühren mit verdünntem Ammoniakwasser versetzt, bis der pH-Wert der Lösung 7,0 erreichte. Das verwendete Ammoniakwasser wurde durch Verdünnen einer 28 %igen wässrigen Ammoniaklösung mit dem gleichen Volumen Wasser erhalten. Die auf den pH-Wert von 7,0 eingestellte Lösung wurde zwei Stunden unter ständigem Rühren auf 60°C erhitzt und über Nacht stehengelassen. Der erhaltene Niederschlag wurde filtriert, gewaschen, bei 100°C getrocknet und dann unter Luft bei 400°C calciniert. Das calcinierte Produkt wurde klassiert, wobei Teilchen entsprechend einer Größe eines Maschensiebes mit 16 bis 60 Maschen isoliert wurden. Der erhaltene feste saure Katalysator aus Siliciumdioxid und Titanoxid hatte ein Si:Ti-Verhältnis von 4 und eine spezifische Oberfläche von 165 m²/g. Das bei 400°C calcinierte feste Produkt besaß eine feste Acidität, gemessen mit einem Hammett-Indikator von pK_a = -8,2.

Katalysator A2

In 100 ml eines Äthanol/Wasser-Gemisches mit einem Volumenverhältnis von 4:1 wurden 26,0 g Äthylorthosilikat gelöst. Ferner

wurden 23,7 g Titan-tetrachlorid allmählich zu mit Eis gekühltem Wasser gegeben, wobei sich eine homogene Lösung bildete. Diese beiden Lösungen wurden vereint, worauf die Mischlösung unter kräftigem Rühren mit einer ausreichenden Menge verdünntem Ammoniak neutralisiert wurde, das durch Verdünnen von 28 %igem wässrigen Ammoniak mit der 5-fachen Volumenmenge Wasser erhalten worden war, worauf weitere 800 ml Wasser zugesetzt wurden, um den pH-Wert auf 7,0 einzustellen. Diese Lösung wurde weitere zwei Stunden gerührt und dann über Nacht stehengelassen. Der erhaltene Niederschlag wurde filtriert, gewaschen, getrocknet und dann unter Luft bei 400°C calciniert. Das calcinierte Produkt wurde gesiebt. Der erhaltene feste saure Katalysator aus Siliciumdioxid und Titanoxid hatte ein Si:Ti-Verhältnis von 1 und eine spezifische Oberfläche von 320 m²/g. Die feste Acidität wurde durch Titrieren mit dem Hammett-Indikator mit einem pKa-Wert von -8,2 bestimmt.

Katalysator C1

Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche von 380 m²/g (Hersteller Fuji-Davison Co.) wurde nach Sieben mit einer Teilchengröße entsprechend einer Siebzahl von 30 bis 60 in einer Menge von 9,0 g in eine Lösung von 2,38 g Titan-tetrachlorid in 15,0 ml kaltem Wasser eingebracht. Das so imprägnierte Siliciumdioxid wurde bei 100°C in einem Wasserbad getrocknet und dann hydrolysiert. Das erhaltene Produkt wurde eine Stunde bei 80 bis 150°C in einem Quarzrohr erhitzt, wobei mit Wasserdampf gesättigte Luft bei 60°C durchgeleitet wurde. Anschließend

wurde das Produkt in trockener Luft weiter bei 400°C calciniert, um den Titandioxid (TiO_2) enthaltenden Katalysator zu erhalten. Es wurde festgestellt, daß dieser Katalysator 10 Gew.% Titandioxid enthielt und daß die spezifische Oberfläche $250 \text{ m}^2/\text{g}$ betrug. Die mit dem Hammett-Indikator bestimmte feste Acidität entsprach einem pKa-Wert von -3,0.

Katalysator C2

Titantetrachlorid wurde in Wasser hydrolysiert, worauf das hydrolysierte Produkt filtriert, gewaschen, getrocknet und wie bei dem Katalysator A1 calciniert wurde, wobei ein Titandioxidkatalysator ohne Träger erhalten wurde. Dieser Katalysator hatte eine spezifische Oberfläche von $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

Katalysator A3

25 g einer handelsüblichen 40 %igen Titansulfatlösung mit einem Gehalt von 30 % überschüssiger Schwefelsäure wurden zu einer Lösung von 28,5 g Natriumsilikat in 500 ml Wasser gegeben; das Natriumsilikat enthielt 35 bis 38 % SiO_2 und 17 bis 19 % Na_2O . Die erhaltene Lösung hatte einen pH-Wert unter 1,0 und war stark sauer. Zu dieser Lösung wurde eine ausreichende Menge 28 %ige wässrige Ammoniaklösung zur Einstellung des pH-Wertes auf 7,5 gegeben. Nach Stehen über Nacht bildete sich ein gemeinsamer Niederschlag, der abfiltriert und mit einer 0,1 %igen Ammoniumchloridlösung gewaschen, bei 100°C getrocknet und dann zwei Stunden unter Luft bei 400°C calciniert wurde. Das calcinierte Produkt hatte ein Si:Ti-Atomverhältnis von 4 und eine spezifische Oberfläche, die der des Katalysators A1 entsprach.

Katalysator B1

500 ml einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt von 10,0 g einer mit Schwefelsäure angesäuerten 40 gew.-%igen Titansulfatlösung und 25,7 g einer 30 gew.-%igen Wasserglaslösung in Wasser wurden mit 5 g mikrokristallinem Zellulosepulver versetzt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 20 ml verdünntes ammoniakalisches Wasser zur Einstellung des pH-Wertes auf 7,0 gegeben, wobei die wässrige ammoniakalische Lösung durch Verdünnen einer 28 %igen Ammoniaklösung mit der 5-fachen Volumenmenge Wasser erhalten worden war. Diese Lösung wurde durch Erwärmen gealtert und dann über Nacht stehengelassen. Der erhaltene gemeinsame Niederschlag wurde hinreichend mit einer Pufferlösung von $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$ (pH = 7,5) gewaschen, getrocknet und anschließend unter Luft bei 400°C calciniert. Es wurde ein calciniertes Produkt mit einem Si:Ti-Verhältnis von 9 erhalten, das als Katalysator eingesetzt werden konnte.

Katalysator A4

Es wurde analog wie bei der Herstellung des Katalysators B1 gearbeitet, wobei jedoch jetzt kein Zellulosepulver zugesetzt wurde. Es wurde ein calciniertes Produkt mit einem Si:Ti-Verhältnis von 9 erhalten.

Katalysator C3

Es wurde eine Mischung aus 4,0 g Titandioxid, das durch Hydrolyse von Titan-tetrachlorid erhalten worden war, 27,0 g handelsüblichem

Siliciumdioxid (Fuji-Davison Co.) und aus 1,55 g kristallinem Zellulosepulver gründlich in einer Kugelmühle vermahlen und zu 2 mm dicken Tabletten mit einem Durchmesser von 5 mm verformt. Diese Tabletten wurden unter Sauerstoff bei 450°C calciniert, wobei ein Katalysator mit einem Atomverhältnis von Si:Ti = 9 erhalten wurde.

Katalysator A5

Es wurde eine Mischung aus 5,0 g des Katalysators A4 und 0,25 g kristallinem Zellulosepulver gründlich in einer Kugelmühle vermahlen und dann wie bei Katalysator C3 verformt und calciniert. Es wurde ein Katalysator mit einem Atomverhältnis von Si:Ti = 9 erhalten.

Katalysator B2

500 ml einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt von 43,7 g einer mit Schwefelsäure angesäuerten 40 gew.-%igen Titansulfatlösung und 50,0 g einer 30 gew.-%igen Wasserglaslösung in Wasser wurde mit 10 g Methylzellulose (Wako Junyaku Co., Handelsname CP400) versetzt. Diese Lösung wurde anschließend wie bei der Herstellung des Katalysators B1 aufgearbeitet. Es wurde ein calciniertes Produkt mit einem Atomverhältnis von Si:Ti = 4 erhalten.

Katalysator B3

Es wurde wie bei der Herstellung des Katalysators B2 gearbeitet, wobei jedoch jetzt 5 g Polyäthylenglykol (Kishida Chemical Co.,

Handelsname PEG-4000, durchschnittlicher Polymerisationsgrad 4000) anstelle der Methylzellulose verwendet wurde, wobei ein Katalysator mit einem Atomverhältnis von Si:Ti = 4 erhalten wurde.

Katalysator B4

Es wurde wie bei der Herstellung des Katalysators B2 gearbeitet, wobei jedoch jetzt 5 g Polyvinylalkohol (Wako Junyaku Co., Handelsbezeichnung PVA-2000, durchschnittlicher Polymerisationsgrad 2000) anstelle von Methylzellulose verwendet wurde. Es wurde ein Katalysator mit einem Atomverhältnis Si:Ti = 4 erhalten.

Katalysator A6

Es wurde wie bei der Herstellung des Katalysators B2 gearbeitet, wobei jedoch keine Methylzellulose zugesetzt wurde. Es wurde ein Katalysator mit einem Atomverhältnis von Si:Ti = 4 erhalten.

Katalysator A7

Es wurde wie bei der Herstellung des Katalysators B2 gearbeitet, wobei jedoch jetzt 10 g Polymethylmethacrylatpulver (feine Teilchen mit einer Teilchengröße von über 100 Maschenzahl, hergestellt Yoneyama Yakuhin Kogyo Co.) anstelle der Methylzellulose verwendet wurde. Es wurde ein Katalysator mit einem Atomverhältnis von Si:Ti = 4 erhalten.

Katalysator B5

Es wurde wie bei der Herstellung des Katalysators B1 gearbeitet, wobei jedoch das Calcinieren jetzt bei 650°C durchgeführt wurde.

Katalysator B6

Es wurde wie bei der Herstellung des Katalysators B1 gearbeitet, wobei jedoch jetzt bei 800°C calciniert wurde.

Katalysator B7

160 g Natriumsilikat mit einem Gehalt von 28 bis 30 % SiO_2 und 9 bis 10 % Na_2O wurden in 2 l Wasser gelöst und einer 51,2 g Titansulfatlösung versetzt, worauf anschließend kristallines Zellulosepulver zugegeben und eine Aufschlammung hergestellt wurde. Diese Aufschlammung wurde unter mäßigem Rühren bei 60°C erwärmt. Zwischenzeitlich wurde eine verdünnte Ammoniaklösung hergestellt durch Verdünnen von 25 ml konzentriertem Ammoniakwasser mit einem 5-fachen Volumen an Wasser. Das verdünnte Ammoniakwasser wurde unter kräftigem Rühren in die Aufschlammung gegeben, um den pH-Wert auf 7,2 einzustellen. Anschließend wurden 2 l Wasser unter starkem Rühren und Vermischen zugesetzt. Nach Altern über Nacht bei Zimmertemperatur wurde der erhaltene Kuchen abfiltriert und mit warmer, 1 %-iger Ammoniumnitratlösung gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen bei 130°C getrocknet und 1 Stunde in einem Muffelofen bei 800°C calciniert, um den Katalysator zu erhalten.

Katalysator B8

Es wurde ein Katalysator analog B7 hergestellt, wobei jedoch jetzt die Temperatur der Flüssigkeit zum Zeitpunkt der gemeinsamen Fällung auf 0 bis 6°C abgesenkt wurde.

Katalysator B9

Es wurde ein Katalysator analog B7 hergestellt, wobei jedoch anstelle des mikrokristallinen Zellulosepulvers ein solches mit einem Gehalt an Carboxymethylzellulose verwendet wurde.

Versuch 1 - Veresterung

Es wurde eine kontinuierliche Dampfphasenveresterung von n-Butanol und Essigsäure in Gegenwart des Katalysators B1 unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

Zufuhrgeschwindigkeit von:	n-Butanol	40,68 mMol/Std.
	Essigsäure	81,50 mMol/Std.
	Stickstoff	334,61 mMol/Std.
Katalysatormenge:	1,0 ml	
Kontaktzeit:	0,351 Sekunden	
Reaktionstemperatur:	160 bis 200°C	
Reaktionsdruck:	Normaldruck	

Das Veresterungsprodukt wurde analysiert, wobei die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Werte erhalten wurden.

Tabelle 1

Reaktionstemperatur	Menge des gebildeten Butylacetats	Ausbeute in Prozent
200°C	37,22 mMol/Std.	91,5 %
160°C	19,35 mMol/Std.	47,6 %

Es konnten keine Butene festgestellt werden.

Versuch 2 - Veresterung

Es wurde eine kontinuierliche Dampfphasenveresterung von Benzoesäure und Methanol in Gegenwart des Katalysators B1 unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

Zufuhrgeschwindigkeit von:	Benzoessäure	18,34 mMol/Std.
	Methanol	169,09 mMol/Std.
	Stickstoff	334,61 mMol/Std.
Katalysatormenge:	1,0 ml	
Kontaktzeit:	0,308 Sekunden	
Reaktionstemperatur:	200 bis 310°C	
Reaktionsdruck:	Normaldruck	

Die Analysenergebnisse des erhaltenen Produktes ergeben sich aus Tabelle 2; es wurde kein Dimethyläther aufgrund der Entwässerung von Methanol festgestellt.

Tabelle 2

Reaktionstemperatur	Menge des gebildeten Methylbenzoats	Ausbeute in Prozent
260°C	17,72 mMol/Std.	96,6 %
310°C	17,91 mMol/Std.	97,7 %

809838/0038

Versuch 3 - Hydrolyse

Es wurde in der Dampfphase Phenylacetat kontinuierlich in Gegenwart des Katalysators B1 unter den folgenden Reaktionsbedingungen hydrolysiert:

Zufuhrgeschwindigkeit von:	Phenylacetat	19,37 mMol/Std.
	Essigsäure	85,37 mMol/Std.
	Wasser	68,70 mMol/Std.
	Stickstoff	156,15 mMol/Std.
Katalysatormenge:	1,0 ml	
Kontaktzeit:	0,487 Sekunden	
Reaktionstemperatur:	200°C	
Reaktionsdruck:	Normaldruck	

Die Reaktion wurde 2 Stunden durchgeführt, und das aus dem Reaktionssystem austretende Gas wurde in einer Eisfalle kondensiert und angesammelt. Bei Analyse des Kondensats wurde festgestellt, daß 16,54 mMol/Std. Phenol erzeugt wurde (Umwandlung von Phenylacetat 85,2 %), und die Menge des nicht veränderten Phenylacetats betrug 2,87 mMol/Std.. Es wurde kein anderes Produkt außer Phenol festgestellt.

Versuch 4 - Umesterung

Es wurden Phenylmethacrylat und n-Butanol in Gegenwart des Katalysators B1 unter den folgenden Bedingungen umgeestert:

Zufuhrgeschwindigkeit von:	Methylmethacrylat 16,10 mMol/Std.
	n-Butanol 70,23 mMol/Std.
	Stickstoff 156,15 mMol/Std.
Katalysatormenge:	1,0 ml
Kontaktzeit:	0,662 Sekunden
Reaktionstemperatur:	200°C
Reaktionsdruck:	Normaldruck

Bei Analyse des Reaktionsproduktes wurde festgestellt, daß 11 % Methylmethacrylat in n-Butylmethacrylat umgewandelt worden waren.

Versuch 5 - Veresterung

1 Mol Phthalsäureanhydrid, 2,2 Mol 2-Äthylhexanol und die in der folgenden Tabelle 3 angegebene Katalysatormenge wurden in einen Reaktor mit Rührwerk und einem Rückflußkühler und einer Trennvorrichtung gegeben, so daß der Innendruck des Reaktors über den Rückflußkühler verringert werden konnte.

Die Reaktion wurde bei den in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen und Reaktionszeiten durchgeführt, wobei der Innendruck des Reaktors bei einem angemessen reduzierten Druck lag. Das 2-Äthylhexanol wurde zusammen mit Wasser, das sich bei der Umsetzung bildete, abgedampft. Der anfallende Wasserdampf wurde in dem Rückflußkühler kondensiert und durch die Trennvorrichtung von dem 2-Äthylhexanol abgedampft, so daß letzteres alleine wieder in den Reaktor zurückgeführt werden konnte, während kondensiertes Wasser in dem unteren Teil der Trennvorrichtung zurückblieb.

Nach Durchführung der Umsetzung im Verlaufe der in Tabelle 3 angegebenen Zeit wurde der Inhalt des Reaktors zur Entfernung des Katalysators abfiltriert und analysiert, wobei der Säurewert (AV) jeder anfallenden Flüssigkeit durch Titrieren mit Kalilauge bestimmt wurde. Die hier verwendeten Säurewerte entsprechen der Menge an Kalilauge in mg, die zur Neutralisation von 100 g des Reaktionsproduktes erforderlich waren. In Zusammenhang von Säurezahl mit Reaktionsrate der Carbonsäurereste kann nach der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = 100 - 0,74 \times \text{AV} (\%).$$

Es wurde festgestellt, daß das Reaktionsprodukt quantitativ Di-2-äthylhexylphthalat war. Die folgende Tabelle 3 zeigt die Resultate unter verschiedenen Arbeitsbedingungen.

Tabelle 3

Versuch Nr.	Kataly- sator Nr.	Menge des Katalysators	Reaktions- temperatur	Reaktions- zeit	Säurezahl des Reak- tionsge- misches
5-1	B-7	3 g	180°C	6 Stunden	0,156
5-2	B-8	3 g	180°C	6 Stunden	0,076
5-3	B-9	3 g	180°C	6 Stunden	0,089
5-4	B-8	3 g	130°C	5 Stunden	92,4
5-5	B-8	3 g	150°C	5 Stunden	46,2
5-6	B-8	3 g	180°C	5 Stunden	0,115
5-7	B-8	0,3 g	200°C	4 Stunden	8,63
5-8	B-8	1,5 g	200°C	4 Stunden	0,077
5-9	B-8	3 g	200°C	4 Stunden	0,064

Versuch 6 - Veresterung

Es wurde analog Versuch 5 gearbeitet, wobei jedoch jetzt 3 g Katalysator B-9 4 Stunden bei 200°C eingesetzt wurde. Der von der Reaktionsflüssigkeit abfiltrierte Katalysator wurde mehrmals mit frischem Phthalsäureanhydrid und 2-Äthylhexanol eingesetzt.

Tabelle 4

Mehrmaliger Einsatz des Katalysators	frisch	2. Mal	3. Mal	4. Mal	5. Mal	8. Mal
Säurezahl der Reaktionsflüssigkeit	0,080	0,067	0,84	0,73	0,56	0,79

Versuch 7 - Veresterung

Acrylsäure wurde in Dampfphase in einem Differentialreaktor aus Hartglas mit dem Katalysator B-9 verestert. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 200°C mit N₂ als Trägergas unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

Zusammensetzung des Einsatzproduktes in Mol. %:

Acrylsäure	16,8 %
Methanol	33,7 %
N ₂	49,5 %

GHSV: 17 000

Kontaktzeit: 0,21 Sekunden

809838/0038

Eine Analyse des Reaktionsproduktes ergab, daß 58,1 % der eingesetzten Acrylsäure in Methylacrylat umgewandelt waren. Die Reaktionskonstante κ betrug $\kappa = 54\ 200\ \text{l je Stunde}$ aufgrund einer Berechnung mittels der quadratischen Gleichung zur reversiblen Reaktionsgeschwindigkeit $v = \kappa p_A p_B - (\kappa/K) p_R p_S$, wobei κ die Geschwindigkeitskonstante ist, K ist die Gleichgewichtskonstante, p_A ist der Teildruck der Acrylsäure, p_B ist der Teildruck des Methanols und p_R ist der Teildruck des Esters und p_S ist der Teildruck von Wasser.

Versuch 8 - Veresterung

0,30 Mol Isobutylalkohol und 1,20 Mol Essigsäure wurden in einen 200 ml Autoklaven aus Titan gegeben, worauf anschließend 1,0 g Katalysator B8 zugegeben wurde. Der Katalysator hatte eine Teilchengröße entsprechend einer Siebzahl nach Tyler von 24 bis 40 Maschen. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 200°C unter Stickstoff bei einem Innendruck von $11\ \text{kg/cm}^2\text{G}$ durchgeführt.

Nachdem die Umsetzung 3 Stunden durchgeführt worden war, wurde das Reaktionsprodukt analysiert, wobei sich zeigte, daß 93,18 % Isobutylalkohol in Isobutylacetat umgewandelt waren. Die verwendeten Katalysatorteilchen zeigten keine Pulverisierung und konnten ohne Schwierigkeiten aus der Reaktionsflüssigkeit abdestilliert werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.